

## 日本国特許庁

## 特許協力条約に基づいて国際公開された日本語特許出願

出願番号 特願平3-512376

(平成4年8月6日発行)

Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 10/00  
4/646  
4/647

識別記号

部門(区分) 3(3)  
審査請求 未請求  
予偏審査請求 未請求

A1

(II) 国際公開番号

WO 92/01723

(43) 国際公開日

1992年3月6日(06.03.1992)

(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日  (30) 便先権データ  (21) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)	(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 杉本政一 (SUGIMOTO, Ryuichi) (JP/JP) 〒592 大阪府高石市取石3-4-2-232 Osaka, (JP) 浅沼 正 (ASANUMA, Tadashi) (JP/JP) 〒592 大阪府高石市取石3-4-1-133 Osaka, (JP) 岩谷 助 (IWATANI, Tetsuo) (JP/JP) 〒592 大阪府高石市加茂4-7-4-444 Osaka, (JP) 竹内克己 (TAKEUCHI, Katsuji) (JP/JP) 〒592 大阪府高石市加茂4-10-11 Osaka, (JP) 内田 伸 (UCHIDA, Osamu) (JP/JP) 〒592 大阪府高石市鏡園7-4-33 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 赤16典ビル8階 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 AT (欧洲特許), BE (欧洲特許), CA, CH (欧洲特許), DE (欧洲特許), DK (欧洲特許), ES (欧洲特許), FR (欧洲特許), GB (欧洲特許), GR (欧洲特許), IT (欧洲特許), JP, KR, LU (欧洲特許), NL (欧洲特許), SE (欧洲特許), US.
(54) Title : CATALYST FOR $\alpha$ -OLEFIN POLYMERIZATION AND PRODUCTION OF POLY- $\alpha$ -OLEFIN THEREWITH	添付公開書類

BEST AVAILABLE COPY

注) この公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

(57) 要約

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物を更にハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法である。

本発明の方法を実施することにより安価な触媒を用いて、触媒当たり高活性でポリオレフィンを得ることができること。

## 明細書

・ローオレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリローオレフィンの製造方法

### 技術分野

本発明はローオレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリローオレフィンの製造方法に関する。詳しくは、ハロゲン化メタロセン化合物を用いた新規な触媒系と、その触媒を用いて触媒単位量当たり高活性でポリローオレフィンを製造する方法に関する。

### 背景技術

オレフィンの重合触媒として、共役π電子を有する基、特にシクロベンタジエンおよびその誘導体を配位子として有するメタロセン化合物と、トリアルキルアルミニウムと水の反応で得られるアルキルアルミニオキサンとを組合せたものが知られている。例えば、特開昭58-19309にはビスシクロベンタジエニルジルコニウムジクロリドと、メチルアルミニオキサンを触媒とするオレフィンの重合方法が開示されている。また特開昭61-130314、特開昭61-264010、特開平1-301704および特開平2-41303にはアイソタクチックポリローオレフィンもしくはシンジオタクチックポリローオレフィンの製造方法及びこれらの立体規則性ポリローオレフィンを製造するための重合触媒が開示されているが、開示

されている触媒系はいずれもアルミニオキサンを助触媒とするものである。

一方、従来からアルミニオキサンを使用しない均一系チーグラーナッタ触媒の研究も行われており、この触媒は活性は低いものの、オレフィンについて重合活性を有していることが知られている。この触媒の活性種はカチオン性メタロセン化合物あるいはイオンペラー型のメタロセン錯体であると考えられている。

最近では、シクロベンタジエンまたはその誘導体を配位子として有する単離されたカチオン性メタロセン化合物が、助触媒としてのメチルアルミニオキサンが共存しなくとも、単独でオレフィンについて重合活性を有することが報告されている。

例えば、R.F.JORDAN等はJ.Am.Chem.Soc., 1986年108巻7410~7411頁にテトラフェニルボランをアニオンとして有し、2つのシクロベンタジエニル基とメチル基を配位子として有するジルコニウムカチオン錯体が、テトラヒドロフランのようなドナーを配位子とするにより単離され、単離された錯体が塩化メチレン中でエチレンの重合活性を示す事を報告している。

また、Turner等はJ.Am.Chem.Soc., 1989年111巻2728~2729頁、特表平1-501950および特表平1-502036にプロトンと反応することができる最低一つの置換基を含むシクロベンタジエニル基もし

くはその誘導体を配位子として有する金属化合物と、プロトンを与えることができるカチオンを有する安定アニオンを供与する化合物とから形成されるイオンペラー型のメタロセン錯体がオレフィンについて重合活性を有する事を報告している。更に、Zambelli等はMacromolecules, 1989年22巻2186-2189頁にシクロベンタジエニル基の誘導体を配位子として有するジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムを組合せた触媒によりプロピレンが重合してアイソタクチックポリプロピレンが得られることを報告しており、この場合も活性種はイオンペラー型のメタロセン化合物と考えられている。

さらにMarks等はLangmuir, 1988年4巻5号1212-1214頁に、シクロベンタジエニル誘導体を配位子として有するジメチルジルコニウム錯体を、1000℃前後で熱処理して完全に脱水したアルミナ上に担持した触媒がエチレンについて重合活性を示す事を報告している。この触媒系もカチオン性メタロセン化合物となっているものと考えられている。しかし、この方法では、エチレンに関する記述は見られるが、ローオレフィンに関する記述はなされていない。

特開昭58-19309等に開示されているメタロセン化合物とアルキルアルミニオキサンとの組合せ触媒によるオレフィンの重合方法は遷移金属単位当たりの

重合活性が高いという特徴がある。しかしこれらの方法ではメタロセン化合物単位当たりの重合活性は高いものの高価なアルミニオキサンを大量に使用するため、アルミニオキサン単位当たりの重合活性はあまり大きくない。そのため重合体の生産コストが高くなるという問題があり、さらに重合後の生成重合体からアルミニオキサンを除去することがたいへん困難で、ポリマー中に触媒残渣が多量に残るという問題があった。

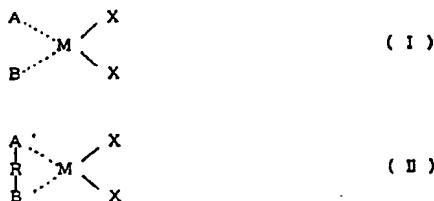
一方、R.F.JORDAN等およびTURNER等の方法ではアルキルアルミニオキサンを使用せず、カチオン性のジルコニウム錯体を触媒としているので上記したアルキルアルミニオキサンに関する問題はなくなるが、これらの触媒系はアルキルアルミニオキサンを使用する触媒系に比べるとオレフィンについての重合活性が非常に小さく、しかも炭素原子数3以上のローオレフィンを重合させることができないものも多い。さらにこれらの方ではシクロロ錯体をメチルリチウムやメチルグリニヤール試薬などの高価なアルキル化試薬を用いてアルキル化することによって得られるジメチル錯体等を用いる必要があり、かつアルキル化の収量の点でも問題がある、従って触媒の生産コストが高くなるという問題があった。さらにこれらのアルキル化されたメタロセン化合物は不安定で、特に炭化水素溶媒などに溶解した溶液中では、極微量の水分や酸素等の不純物あ

るいは光によって容易に分解してしまうので溶媒としての保存が困難で、重合を行なうたびにメタロセン複合物を調製する必要がある。また重合時にモノマーや溶媒中に含まれる不純物を極力少なくしなければならない。チーグラー系の触媒を用いてオレフィンを重合させる場合、有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物でモノマーおよび/または溶媒を処理することによりこれらに含まれている不純物を除去することも可能である。この方法をこれらイオンペラー系触媒を用いる場合に応用することは可能であり、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーおよび/または溶媒を用いると、オレフィンについての重合活性がこれらの触媒でもある程度向上するが、それでもアルキルアルミニオキサンを助触媒として用いる組合せ触媒系と比較すると活性が劣る。またZaabel等の方法は前述のとおりトリメチルアルミニウムと弗化タメチルアルミニウムとジルコニウム錯体よりなる触媒系でプロピレンを重合させてアイソタクチックポリプロピレンを得る方法で、高価なアルミニオキサンやジメチル錯体を用いてはいない。しかしながら、弗素含有有機金属化合物を用いており、また重合活性がきわめて小さい。塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素を反応溶媒として用いることによりその重合活性はやや向上するがそれでもまだ低く、かつハロゲン化炭化水素は毒性がある。

ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して240時間放置した後に測定したプロトンNMRスペクトルである。第5図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル錯体のプロトンNMRスペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる触媒系のハロゲン化メタロセン化合物は下記式(I)または(II)で表わされる化合物が例示される。



式中、AおよびBまたはA'およびB'は互いに同じか異なるもので、中心原子に配位した不飽和炭化水素残基を、Rは側鎖を有してもよい2価の直鎖状飽和炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されている残基を、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を、そしてXはハロゲン原子を表す。

るので好ましい溶媒とは言えない。

#### 発明の開示

本発明者は上記諸問題を解決してアルキルアルミニオキサンを使用しないでしかも高活性でローオレフィンを重合させることのできる安定な触媒系について研究探索して本発明を完成した。即ち本発明は、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とするローオレフィンの重合方法である。

#### 図面の簡単な説明

第1図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのプロトンNMRスペクトルである。第2図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルであり、第2図において、(a)は全体図、(b)は部分拡大図である。第3図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルである。第4図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)

A、B、A'またはB'で表される不飽和炭化水素残基としては炭素原子数5ないし50の單環、あるいは多環の共役π電子を有する基が例示でき、具体的にはシクロペンタジエニルもしくはその一部または全部の水素が炭素原子数1ないし10の炭化水素残基で置換したもの(ここで炭化水素残基はその末端が再びそのシクロペンタジエン環に結合した構造であっても良く、また炭化水素残基の炭素原子の一部が周期律表第1-4族の原子で置き換えられた置換基や、ハロゲンでも良い)、あるいはインデニル、フルオレニルなどの多環芳香族炭化水素残基もしくはその水素の一部または全部が炭素原子数1ないし10の炭化水素残基で置換したものなどが例示される。

Rで表される2価の基としては下記式(III)で表されるメチレン基またはそのメチレン基の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されたシリレン基、ゲルミレン基、スタニレン基となっているものが例示される。



(式中R'は水素原子または炭素原子数1ないし20の炭化水素残基を表しそれぞれのR'は同じでも異なるっていても良く、n、m、p、qは0ないし4の整数でかつ式  $1 \leq n + m + p + q \leq 4$  を満足させる整数を表す。)

また、Xは弔素、塩素、臭素または汎素原子が例示される。

一般式 (I) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

ビス（シクロペンタジエニル）ウルコニウムクロライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（ベンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（1, 2-クエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（1, 3-ジエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（フェニルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、ビス（セーブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、

ラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (ペントメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (ベンクエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セーブテルフルオレニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムシクロライド、(シクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムシクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (セーブテルシクロペンタジエニル) ジルコニウムシクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムシクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セーブテルフルオレニル) ジルコニウムシクロライド、(メチルシクロペンタジエニル)

ビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（4-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（5-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（6-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（7-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（5-メトキシ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（2,3-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（4,7-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（4,7-ジメトキシ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（トリメチルシリルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（トリメチル錳シクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（トリフルオロメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、（シクロベンタジエニル）（メチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、（シクロベンタジエニル）（ジメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、（シクロベンタジエニル）（トリメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、（シクロベンタジエニル）（テト

## ムジクロライド.

また、ジルコニウム原子の代りにチタニウム原子またはヘフニウム原子に変えた錯体、さらに塩素原子の代りに臭素原子、フッ素原子または沃素原子に変えた錯体が挙げられる。

また一般式 (II) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

エチレンビス(シクロベンタジエニル)、グルコニウムジクロライド、エチレンビス(メチルシクロベンタジエニル)、ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2,3-ジメチルシクロベンタジエニル)、グルコニウムジクロライド、エチレンビス(2,4-ジメチルシクロベンタジエニル)、ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2,3,4-トリメチルシクロベンタジエニル)、ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2,3,5-トリメチルシクロベンタジエニル)、ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2,3,4,5-テトラメチルシクロベンタジエニル)、ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(エチルシクロベンタジエニル)、ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2,3-ジエチルシクロベンタジエニル)、ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2,4-ジエチルシクロベンタジエニル)、グルコニウムジクロライド

ド、エチレンビス(イソプロピルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(フェニルプロピルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(ヒーブチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4, 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロベンタジエニル) (メチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロベ

ジクロライド、エチレン（シクロベンタジエニル）（4-メトキシフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（メチルシクロベンタジエニル）（エーピチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（メチルシクロベンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（メチルシクロベンタジエニル）（2, 7-ジ-エーピチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（メチルシクロベンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（メチルシクロベンタジエニル）（4-メトキシフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（ジメチルシクロベンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（ジメチルシクロベンタジエニル）（2, 7-ジ-エーピチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（ジメチルシクロベンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（ジメチルシクロベンタジエニル）（4-メトキシフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（エチルシクロベンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（エチルシクロベンタジエニル）（2, 7-ジ-エーピチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（エチルシクロベンタジエニル）

ジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (エチルシクロベンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロベンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロベンタジエニル) (2, 7-ジエーブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロベンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロベンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロベンタジエニル) (4, 5-メチレンフェナントレン) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルシリルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチル錫シクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリフルオロメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド。

このほかに架橋部分エチレン基の代りにイソプロピリデン基、シクロベンチリデン基、シクロヘキシリデン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、1, 4-シクロベンタジ-ジ-イリデン基、

R' および R'' は 2 つのシクロベンタジエニル基を連結する珪素に結合した置換基であり、水素原子またはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、シクロベンチル、シクロヘキシル、フェニル等の炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素残基であり、これらは互いに同じかあるいは異なるものであってもよい。

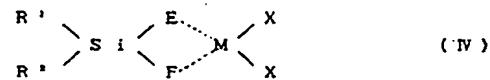
また、X は弗素、塩素、臭素または沃素原子が例示される。

一般式 (IV) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジエチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジエーブチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (フェニルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-エチルシクロベンタジエニル) ウルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-

1, 4-シクロヘキサン-ジ-インデン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基等が結合した 2 価の基が挙げられる。またジルコニウム原子の代りにチタニウム原子及びハフニウム原子に変えた錯体、さらにクロライドの代りにプロマイド、ヨーダイド、フルオライドに変えた錯体が挙げられる。

本発明で用いるハロゲン化メタロセン化合物として、さらに下記式 (IV) で表される化合物が例示される。



式中、E および F は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として有する 2 置換または 3 置換シクロベンタジエニル基を示し、R' および R'' は 2 つのシクロベンタジエニル基を連結する珪素に結合した互いに同じかあるいは異なる水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素残基を、M はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を、そして X はハロゲン原子を表す。

E および F としてはシクロベンタジエニル基の一部の水素が炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子と置き換わった 2 置換または 3 置換シクロベンタジエニル基が例示される。

ジフェニルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリエチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-イソプロピルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-フェニルプロピルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-エーブチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロベンタジエニル) (2, 4-ジメチルシクロベンタジエニル) ウルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロベンタジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロベンタジエニル) ウルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロベンタジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (シクロベンタジエニル) (テトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロベンタジエニル) (3-エチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロベンタジエニル) (2, 4-ジエチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロベンタ

ジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロベンタジエニル) (セーブルチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロベンタジエニル) (フェニルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等が挙げられ、この他にジメチレンシリレン基の代わりにメチルフェニルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、エチルフェニルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジベンジルシリレン基等が結合したものが挙げられる。またジルコニウム原子の代わりにチタニウム原子及びハフニウム原子に変えた錯体、さらにクロライドの代わりにプロマイド、ヨーダイド、フルオライドに変えた錯体が挙げられる。

ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物は周期律表第1族、2族、12族および13族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なっていてもよいが、そのうち少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、

イド、エチルアルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。

また、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子がマグネシウムであるものについて好ましい有金属化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理する方法としては特に制限はなく、両者を単に混合するだけでよい。通常ハロゲン化メタロセン化合物は固体であり、有機金属化合物は液状または固体が多いので炭化水素溶媒中で処理するのが好ましい。炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物等が例示される。

上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。中でも炭素原子数が2以上のアルキル残基が少なくとも1個結合したアルキルアルミニウム化合物が好適に用いられる。

金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソブレニルアルミニウム、エチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソプロポキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロ

ハロゲン化メタロセン化合物のこれらの炭化水素溶媒に対する溶解度は通常非常に低いが、有機金属化合物を加えて処理すると、接触反応によって生成するハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物は炭化水素溶媒に易溶であり、非常に高濃度でも均一溶液となる。さらに好ましいことにはこのようにして得られたハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物が該炭化水素溶媒中で光や熱あるいは少量の不純物に対して非常に安定であることが見いだされた。炭化水素溶媒中の該反応生成物は、ハロゲン化メタロセン化合物をアルキル化試薬でアルキル化して得られるアルキルメタロセン化合物が炭化水素溶媒中で不安定であるのに反して、きわめて安定で、長期間保存しておいてもメタロセン化合物が分解して不溶物が生成したり、またオレフィンの重合触媒として用いても活性が低下したり不活性になってしまう様なことがないので溶液として長期間の保存を行うことが可能である。この反応で生成する反応物の性質は今の所明白にはなっていないが、単純にハロゲン化メタロセン化合物が有機金属化合物によってアルキル化されたアルキルメタロセン化合物が生成しているだけではないことは、上記した炭化水素溶媒中での安定性の違いからも明らかである。例えばハロゲン化メタロセン化合物であるジシクロベンタジエニルジルコニウムジクロ

リドと有機金属化合物であるトリニチルアルミニウム化合物との反応では10種類近くの生成物が生成することがKaminskyらによりLiebigs Ann. Chem. 1975年424-437頁に報告されている。また炭素数が2以上のアルキル基を有するジアルキルメタロセン化合物は室温では安定に保存することは出来ずに、分解して“ZIRCONOCENE”が生成することがE.NegishiらによりTetrahedron Lett., 1986年、27巻、2829頁に報告されている。このように本発明で用いるハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物は、その構造はいまのところ明らかではないが、アルキルメタロセン化合物とは異なり、ローオレフィンの重合触媒として用いた場合に非常に高活性の活性種となる。

また従来のアルキルメタロセン化合物を用いてローオレフィンを重合させる場合にはメタロセン化合物を安定アニオンとなる化合物と接触させても触媒活性がすぐに始まらず1分から15分あるいはそれ以上の長さの誘導期間があり、その後急激に重合反応が始まることが知られている。しかしながら本発明のようにハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したものを用いてローオレフィンを重合させる場合にはそのような現象は観察されず、安定アニオンとなる化合物と接触させると同時に重合反応が始まる。このこ

り、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものである。このうちイオン性化合物は、下記式(V)で表される。

$$[Q] = [Y] = \{v\}$$

Qはイオン性化合物のカチオン成分であり、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルフォニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。さらにはそれ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンは特表平1-501950等に開示されているようなプロトンを与えることができるカチオンだけではなくプロトンを与えないカチオンでもよい。これらのカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリブロビルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジブロビルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ビリリ

とは本発明の活性種と、アルキルメタロセン化合物を用いた場合に形成される活性種が異なるためと考えられる。

ハロゲン化メタロセン化合物に対する有機金属化合物の使用割合としては1~1000モル倍、好ましくは2~500モル倍である。処理温度は特に限定されないが、通常は-20~100℃の温度で行うことが好ましい。またこれらの混合物を保存する時の温度も特に限定はされないが、同様に-20~100℃の温度で保存することが好ましい。

処理時間は特に限定する必要はなく、両者が溶被である場合には均一に混合し終わった時点で良く、不溶物が存在する場合には、それらが溶被に溶け終わった後ならばいつでも使用できる。もちろん上述のように、そのまま使用時まで保存しておき、必要に応じて使用することも可能である。また、炭化水素溶被中の反応物の濃度は前述のとおりかなり高濃度にしても安定なので特に限定する必要はないが、通常メタロセン化合物基準のモル濃度として、 $10^{-3}$ ないし1モル／1、好みしくは $10^{-2}$ ～0.1モル／1である。

本発明で用いる、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる化合物は、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物あるいは親電子性化合物である。

ウム、また銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、バラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

また、Yはイオン性化合物のアニオン成分であり、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ひ素化合物アニオン、有機アンチモニン化合物アニオンなどが挙げられ、具体的にはテトラフェニルホウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(セーブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ホウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(セーブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(セーブチル)フェニル)ガリウム。

ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ガリウム、テトラフェニルリン、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)リン、テトラフェニルヒ素、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)アンチモン、デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等が挙げられる。

また、親電子性化合物としては、ルイス酸化合物として知られるもののうち、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなって重合活性種を形成するものであり、種々のハロゲン化金属化合物や、固体酸として知られている金属酸化物等が挙げられる。具体的にはハロゲン化マグネシウムやルイス酸性無機酸化物等が例示される。

本発明において用いられるハロゲン化マグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等少なくとも1つのハロゲン原子を分子内に有するマグネシウム化合物が挙げられる。

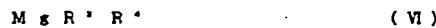
エニルマグネシウム、ビストリフェニルメチルマグネシウム等のジアリールマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム、臭化ブチルマグネシウム、ヨウ化ブチルマグネシウム、塩化フェニルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、塩化シクロヘキシルマグネシウム、臭化ナフチルマグネシウム、臭化ステリルマグネシウム等のグリニャール試薬等の化合物が挙げられる。この様な、有機マグネシウム化合物をハロゲン化する化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、四臭化炭素、ヨードホルム、ジブロモメタン、イソブロピルクロライド、イソブチルクロライド、ベンジルクロライド、トリフェニルクロライド、イソブロピルブロマイド、イソブチルヨーダイド、ベンジルブロマイド、トリフェニルヨーダイド、ベンザルクロライド、ベンゾトリクロライド等の有機ハロゲン化物、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ほう素、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化バナジウム、四塩化珪素、塩化りん、塩化チオニル等の無機塩化物やフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、等のハロゲンが挙げられる。

有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する時に、重合容器中で下記式(VI)で表される有機マグネシウム化合物に

ハロゲン化マグネシウム化合物は表面積が1.0<sup>2</sup>/gないし3.00.0<sup>2</sup>/gのものを使用することができ、通常工業的に入手可能な1.0<sup>2</sup>/gないし2.5.0<sup>2</sup>/gのハロゲン化マグネシウム化合物もそのまま使用することができるが、粉碎等の処理によってその表面積を3.0.0<sup>2</sup>/gないし3.00.0<sup>2</sup>/gとしたものを使用するに好ましい。ここでいう表面積とは島津製作所製高速比表面積/細孔分布測定装置ASAP-2000を使用して窒素分子を吸着分子として BET多点法により求めた比表面積である。

表面積が3.0.0<sup>2</sup>/gないし3.00.0<sup>2</sup>/gのハロゲン化マグネシウム化合物は通常工業的に入手できる表面積が2.5.0<sup>2</sup>/g以下のものをさらに粉碎したり、一度溶解してから再度析出させるなどの方法で合成することができる。また有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する方法も用いることができる。具体的な方法としては、これらの有機マグネシウム化合物の溶液中に、有機マグネシウム化合物と反応してハロゲン化マグネシウム化合物を生成するハロゲン化剤を加えるだけでよい。ここで用いられる有機マグネシウム化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、シフ

ハロゲン化剤として下記式(VII)で表される有機アルミニウム化合物とを反応させてin situで安定アニオンとなる化合物であるハロゲン化マグネシウムを生成させてローオレフィンを重合させることも可能である。



(式中R<sup>+</sup>は炭素原子数1ないし2.0の炭化水素残基を、R<sup>-</sup>は炭素原子数1ないし2.0の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)



(式中R<sup>+</sup>とR<sup>-</sup>は互いに同じかあるいは異なる炭素原子数1ないし2.0の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、Xはハロゲン原子を表す)

この場合にこれらの有機マグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物はいずれもハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として使用できるので、これらの有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物を用いてハロゲン化メタロセン化合物を処理する時に有機金属化合物を過剰に用いて、過剰の有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物に対して有機アルミニウム化合物または有機マグネシウム化合物をin situで反応させて安定アニオンとなる化合物であるハロゲン化マグネシウム化合物を生成させることができある。

すなわちハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物を過剰に用いて、重合容器中に導入したのちさらには有機アルミニウム化合物または有機マグネシウム化合物を加えることによって、重合容器内でハロゲン化マグネシウムを生成させてオレフィンを重合させることができる。

本発明において用いられるルイス酸性無機酸化物としては通常、固体酸として工業的に入手可能な無機酸化物を使用できる。この様な無機酸化物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア等が挙げられる。中でもアルミナやシリカマグネシアが好ましく使用される。ここでこれらの無機酸化物は水を含まず、しかも表面積ができるだけ大きい方が良く、通常  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の化合物を使用することが好ましく、特に好ましいものは表面積が  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の酸化アルミニウムである。表面積はハロゲン化マグネシウム化合物と同じ方法で測定したものである。表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の無機酸化物を使用すると、充分な活性が得られず、または  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の化合物を得ることは困難であり、これ以上表面積を大きくしても性能的には余り変わらず効果がない。またこれらの無機酸化物は予め脱水しておくことが必要である。これらの無機

酸化物を脱水する方法としては、これらの酸化物を  $200^\circ\text{C}$  以上  $1000^\circ\text{C}$  以下の温度で熱処理する方法や、熱処理したのちさらに酸化物を有機金属化合物で処理して脱水する方法が挙げられる。脱水処理に使用される有機金属化合物としてはアルミニウム、亜鉛、マグネシウム等の金属の化合物が用いられる。これらの有機金属化合物は金属原子に対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合それらは同一であっても異なっていてもよいが、少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが利用できる。

上記の安定アニオンを形成する化合物の使用量は、触媒に用いられる遷移金属化合物に対してイオン性化合物の場合は1ないし100モル倍好ましくは1ないし10モル倍、ハロゲン化マグネシウム化合物の場合は1ないし1000モル倍好ましくは1ないし5000モル倍、そのほかの親電子性化合物の場合は1ないし10000モル倍好ましくは1ないし5000モル倍である。

本発明で非常に重要なのはハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応させた後に、これらの安定イオンを形成する化合物を接触させることである。この順序が違っている触媒系ではローオレフィンは全く重合しないか、重合しても活性が非常に低くなったりして重合の再現性が悪い。例えば従来のチーグラー系の触媒を用いたオレフィンの重合で行われているように、モノマーや溶媒中に含まれる不純物を除去するために有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物で、重合に用いるモノマーや溶媒を処理する方法は、アルキルアルミニウムを用いると言う点では本発明の方法と共通であるが、添加する順番がメタロセン化合物と安定イオンを接触させた後、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーや溶媒を用いると言う順序になっている。そのためアルキルアルミニウムは単に清浄剤 (scavenger) として作用しているだけで、触媒毒となるものがモノマーや溶媒から除去されることによってある程度活性は改善されている。しかしこの方法は本発明とは明らかに異なっており、したがって本発明の触媒系に比べるとその重合活性は明らかに低い。またハロゲン化メタロセン化合物の代わりにアルキル化メタロセン化合物を使用して、本発明の手順で重合した場合も活性はかなり改良されるが、ハロゲン化メタロセン化合物を用いる本発明に較

べると活性は低い。またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物を、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先だって、ローオレフィンと接触させておくことは本発明の好ましい実施態様である。ローオレフィンと接触させておいて、次に安定アニオンとなる化合物と接触させた触媒系を用いることにより重合はスムーズに進行し、まだ重合活性も向上する。

また、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物と安定アニオンとなる化合物を接触させる際に、安定アニオンとなる化合物の全量を一括して加えるのではなく、少なくとも2回以上に分割して添加することも本発明の実施態様の1つである。すなわち安定アニオンとなる化合物の1部を重合を始める前に添加して重合を開始し、反応中に残量を適当な間隔をおいて更に追加していくか、あるいは連続的に添加していくことである。このようにすることにより重合を長時間安定に行うことが可能となる。

本発明はまた得られる重合体の高比重を大きくし、粉体の性状を改良しさらに重合容器内に重合体の付着が生成することを防ぐ目的で、ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分を用いる重合方法を提

露している。この場合安定アニオンとなる化合物との接触処理は重合条件下または重合前に行えばよい。

また同じ目的でハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持した固体触媒も使用できる。この場合にはあらかじめ有機金属化合物で処理した担体を用いてこれらの化合物を担持する必要がある。

本発明で用いられる担体化合物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、シリカマグネシア、ボロニア、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物や無機ハロゲン化物、無機水酸化物、あるいは炭酸塩、過塩素酸塩等の種々の金属塩、さらにはこれらの複合体が用いられる。さらに有機系の化合物である微粒状の高分子化合物等も用いることも出来る。これらの担体化合物は無水物が好ましく、従って担体化合物は無水物として工業的に得られるもの以外はあらかじめ乾燥しておくことが必要である。乾燥の方法は通常、真空中、あるいは乾燥した不活性ガス下で100℃～1000℃、好ましくは200℃～800℃で所定時間熱処理すればよい。

これらの担体化合物の大きさは通常直径が1μm～0.1mm程度のものが好ましく利用できる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化

特に制限はなく同様にして担体化合物と被相あるいは固相で接触させればよい。すなわち炭化水素化合物などの不活性な溶媒を使用して、担体化合物を懸濁させておき、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したものを溶液中に加えて攪拌する方法やボールミルや振動ミル等の粉碎機を用いて両成分を共粉碎する方法が挙げられる。

担体化合物を処理する有機金属化合物としては、周期律表第1族、2族、12族および13族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なっていてもよいが、そのうち少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。たとえば、金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアル

ミニウムで処理した反応物を担体上に担持する方法は特に制限はなく、接触処理した反応物と担体化合物を溶媒中あるいは固相で接触させればよい。これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な溶媒中に担体化合物を懸濁させておき、有機金属化合物を加えて攪拌する方法などが挙げられる。この処理に際し利用する溶剤としては例えば、プロパン、ベンタノン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカノン、シクロヘキサン、シクロヘキサノンなどの飽和炭化水素化合物の他にベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物やジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物あるいはエステル化合物も利用できる。また、固相で接触させる方法としては共粉碎する方法が挙げられる。共粉碎の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いて共粉碎する方法がそのまま採用できる。またこの時、粉碎助剤として種々の化合物を共粉碎条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。

またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持する場合は担体化合物をあらかじめ有機金属化合物で処理しておくことが必要である。担体化合物を有機金属化合物で処理する方法については

ミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソブレニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソブロボキシ、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソブロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソブロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジイソブロボキシド等が挙げられる。また、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子がマグネシウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、異化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシ

ウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

またこの担体触媒を用いて重合する場合にはさらに有機金属化合物を併用することも好ましい。

また、安定アニオンとなる化合物をあらかじめマグネシウム化合物と接触させておいて、両者を含有する固体触媒成分として用いてもよい。ここでマグネシウム化合物としては上記安定アニオンとなる化合物と反応してそれを不活性化しないものであればどのようなものでも使用可能であり、例えば、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、酸化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水素化マグネシウムなどの塩およびそれらの複合塩、さらにはシリカ、アルミナ、チタニアなどの金属酸化物との複合体なども利用でき、これら化合物の大きさは通常直径1μm～0.1mm程度のものが好ましく利用できる。

本発明におけるマグネシウム化合物は無水物が好ましく、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先立ってさらに焼成して用いることもでき、少なくともフリーハイドロゲン水は除去して用いるのが好ましい。また、安定アニオンとなる化合物をマグネシウム化合物と接触させて固体触媒成分とする方法については特に制限はない。

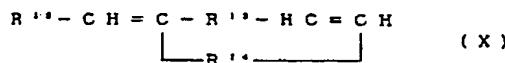
ここで用いる内部オレフィンとしては下記一般式(VII)、(IX)または(X)で表わされる炭素原子数4ないし20の不飽和炭化水素が好ましい。



(式中R'およびR''はそれぞれ炭素原子数1ないし17のアルキル炭化水素残基を表し、R'1とR''1が結合して環状になっていてもよい。)



(式中R'1およびR''1はそれぞれ炭素原子数1ないし14のアルキル炭化水素残基を表し、両者が結合して環状になっていてもよい。R'1は炭素原子数1ないし14のアルキレン炭化水素残基を表す)



(式中R'1およびR''1は炭素原子数1ないし14のアルキレン炭化水素残基、R'1は炭素原子数1ないし14のアルキル炭化水素残基を表す)

内部オレフィンの例としては具体的には2-ブテン、2-ベンテン、2-ヘキセンなどの直鎖内部オレフィン、シクロベンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、ノルボルネン等の環状のオレフィン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデンノルボル

ン、溶媒中あるいは固相で接触させればよい。

これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な溶媒中にマグネシウム化合物を懸濁させておき、安定アニオンとなる化合物の溶液を加えて搅拌する方法などが挙げられる。

また、固相で接触させる方法としては共粉砕する方法が挙げられる。共粉砕の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いる方法がそのまま採用できる。また、粉砕助剤として種々の有機化合物を共粉砕条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。また、共粉砕物を溶剤で処理することも可能である。共粉砕の際の温度についても特に制限はないが-100～100°C、通常常温付近の温度で行えば良い。

また、担体上に担持された固体触媒を本発明のα-オレフィンの重合に用いいる際に、重合反応を更に有機金属化合物の存在下で行わせると、該有機金属化合物が反応溶媒やモノマー中の不純物を除去する働きをするので好ましい。ここで使用される有機金属化合物としては、ハロゲン化メタロセン化合物を処理するのに用いたものと同じものが用いられる。

また、本発明においては、α-オレフィンの重合に際して内部オレフィンを存在させることによって生成するポリオレフィンの分子量の制御を行うことができ

る。ここで用いる内部オレフィンとしては下記一般式(VII)、(IX)または(X)で表わされる炭素原子数4ないし20の不飽和炭化水素が好ましい。

本発明における触媒成分を用いて触媒の調製や重合あるいは処理に際し利用する溶剤としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、さらに塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物も利用できる。また溶剤自体が生成した遷移金属カチオン化合物に対して結合したり、強く配位して重合活性を不活性化しないならば、アニソールやジメチルアニリンなどのエーテルや活性水素を有しないアミンやニトリル、エスチル化合物等も使用することができる。

この触媒成分を用いたα-オレフィンの重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、或は実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。また重合に用いられる

ローオレフィンとしては炭素数2～25のオレフィンが例示され、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ベンタデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1などの直鎖ローオレフィンの他に3-メチルブテン-1、4-メチルベンテン-1、4,4-ジメチルベンテン-1等の分岐ローオレフィンやシクロベンテン、シクロオクテン、ノルボルネン等の環状オレフィンが例示され、これらのローオレフィンを単独重合あるいは相互の混合オレフィンを共重合させることができ、また必要に応じてジエンと共に重合させることもできる。

重合温度および重合圧力としては、公知の方法で用いられる一般的な条件が用いられ、重合温度としては-20～150℃、重合圧力は常圧～100kg/cm<sup>2</sup>Gで行うことができる。

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 実施例1

室温でイソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド1.0mgを重水素化ベンゼン3mlに溶解し、その溶液1mlをNMRチューブに入れプロトンNMRを測定した。測定結果を

ニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム4.3mgを加えて混合した。1分経過後、ジルコニウム原子に対して炭素原子の割合が3モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ベンタフルオロフェニル）炭素12.8mgを加え、これを触媒とした。この触媒を直ちに上記オートクレーブ中に導入し、プロピレン圧を3kg/cm<sup>2</sup>Gに保ちながら20℃で2時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー-91.8gを得た。触媒中のジルコニウム1g当たりのポリプロピレン生成量は21.8kgであった。また<sup>13</sup>C-NMRによればポリマーのシンジオタクチックベンタッド分率は0.88であり、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度（以下、 $\eta$ と記す）は1.14、1.2.4-トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比（以下、MW/MNと記す）は1.9であった。

#### 比較例1

イソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドをメチルリチウムでメチル化したイソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジメチル錠体のプロトンNMRを第5図に示す。

イソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりに上記ジメ

第1図に示す。さらに別のNMRチューブに溶液1mlを取り、ジルコニウムに対して4モル倍量のトリエチルアルミニウムを加えたのちプロトンNMRを測定した。第2図は混合して10分後に測定したプロトンNMRのスペクトルである。元のハロゲン化メタロセン化合物の吸収はほとんど消失して、新しい吸収が現れた。

一方、残りの溶液1ml中にジルコニウムに対して10モル倍量のトリメチルアルミニウムを加えた。第3図は混合して10分後に測定したプロトンNMRのスペクトルである。元のハロゲン化メタロセン化合物の吸収がはっきり残っていて、ほとんどのメタロセン化合物は未反応のままであることが認められる。このトリメチルアルミニウムとの混合物を室温でさらに240時間保存して、再びプロトンNMRを測定した。結果を第4図に示すが、長時間放置しても元のハロゲン化メタロセン化合物の大部分が未反応のままで残っていることが認められる。

容積2mlのオートクレーブにトルエン1mlを装入し、ついでプロピレンを圧力が3kg/cm<sup>2</sup>Gに達するまで加えた。

イソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド2mgをトルエン1.0mlに溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニ

チル錠体2mgを用いた以外は実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。内容物を濾過し、60℃、70MHz abs. で8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン6.9gを得た。触媒中のジルコニウム1g当たりのポリプロピレン生成量は16.4kgに相当した。得られたポリマーのシンジオタクチックベンタッド分率は0.88であり、 $\eta$ は1.13、MW/MNは2.2であった。

#### 比較例2

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例1と同様にプロピレンの重合を行ってみたがポリマーは全く得られなかった。

#### 比較例3

イソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド2mgをトルエン1.0mlに溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ（ベンタフルオロフェニル）炭素12.8mgをトルエン1.0mlに溶解した溶液に加え、これを触媒成分溶液とした。

容積2mlのオートクレーブにトルエン1mlを装入し、さらにトリエチルアルミニウム4.3mgを加えた。ついでプロピレンを圧力が3kg/cm<sup>2</sup>Gに達するまで加え、20℃に昇温してから上記触媒成分溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、以下実施例1と同

様にプロピレンの重合を行ったところ 0.8 g のポリマーを得たにすぎなかった。

#### 実施例 4

トルエン 1 L を投入した容積 2 L のオートクレーブにトルエン 10 mL に溶解したトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 12.8 mg を加え、更にトリエチルアルミニウム 43 mg を加えた。次いでプロピレンを加えて 3 kg/cm<sup>3</sup> G として、20°C に昇温してからイソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 mL に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

#### 実施例 5

イソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 43 mg の代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド 10 mg とジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 220 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 60 g のポリマーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 28.5 kg に相当した。得られたポリマーのアイソ

1.8 g のポリマーを得たにすぎなかった。得られたポリマーのカは 1.12、シンジオタクチックベンタッド分率は 0.87 であり、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 6

無水塩化マグネシウム（東邦チタン製、表面積 900/m<sup>2</sup>/g）20 g とトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 3.5 g およびトルエン 4 mL を振動ミル（直径 12 mm の鋼球 300 個の入った内容積 1 リットルの粉碎用ボット使用）に入れ 17 時間粉碎した。一方、イソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 4 mg をトルエン 10 mL に溶解し、これにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 400 になるようにトリエチルアルミニウム 425 mg を加えて混合した。この混合溶液の全量と上記共粉碎物 59.2 mg [80 mg のトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素（ジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が 9.3 モル倍）に相当] を充分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 L のオートクレーブ中に窒素気流下で挿入し、液状プロピレン 1.5 kg を加えて 60°C で 1 時間重合した。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、乾燥してポリマーを 293 g 得た。（これは 384 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相

タクチックベンタッド分率は 0.89 であり、カは 0.72、MW/MN は 2.3 であった。

#### 実施例 7

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 43 mg に変えトリイソブチルアルミニウム 75 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 105 g のポリマーを得た。ポリマーのカは 1.18、シンジオタクチックベンタッド分率は 0.88 であり、MW/MN は 2.3 であった。

#### 実施例 8

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 12.8 mg の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）酸素 25 mg（ジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が 9 モル倍）を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 56 g のポリマーを得た。ポリマーのカは 1.12、シンジオタクチックベンタッド分率は 0.86 であり、MW/MN は 2.3 であった。

#### 実施例 9

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 43 mg に変えトリメチルアルミニウム 28 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ

当する。）。また 13C-NMR によればシンジオタクチックベンタッド分率は 0.80 であり、カは 0.88、MW/MN は 5.0 であった。

#### 実施例 10

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 3.5 g の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）酸素 7 g（ジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が 30 モル倍）を用いて得た共粉碎物を用いた他は実施例 6 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 123 g のポリマーを得た。ポリマーのカは 0.78、シンジオタクチックベンタッド分率は 0.80 であり、MW/MN は 3.0 であった。

#### 実施例 11

イソプロピル（シクロベンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 4.0 mg の代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド 4.0 mg を用いた他は実施例 6 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 246 g のポリマーを得た。得られたポリマーのアイソタクチックベンタッド分率は 0.80 であり、カは 0.50、MW/MN は 2.8 であった。

#### 実施例 12

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 400 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム

425 gに変えトライソブチルアルミニウム740 mgを用いた他は実施例6と同様にプロピレンの重合を行ったところ351 gのパウダーを得た。パウダーのカは0.88、シンジオタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは3.5であった。

#### 実施例10

無水塩化マグネシウム(東邦チタン製、表面積9 m<sup>2</sup>/g)10 gとトリエチルアルミニウム0.38 gを含むトルエン溶液1.9 mlを組合して振動ミル(直径12 mmの鋼球300個の入った内容積1リットルの粉碎用ボット使用)に入れ17時間粉碎した。さらにトリフェニルメタンテトラ(ペントフルオロフェニル)酸素2.2 gと、イソプロピル(シクロベンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.4 gをトリエチルアルミニウムのトルエン溶液2 g(20重量%、トリエチルアルミニウム0.4 gに相当)中に溶解したものを振動ミル中に加えて更に4時間共粉碎した。上記共粉碎物200 mg(27 mgのトリフェニルメタンテトラ(ペントフルオロフェニル)酸素と5.0 mgのイソプロピル(シクロベンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドに相当)と、トリエチルアルミニウム230 mgを内容積5 Lのオートクレーブに入れ、液状プロピレン1.5 kgを加えて60°Cで2時間重合した。未反応のプロピ

ムジクロリド0.4 gを用いた他は実施例10と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒200 mg(27 mgのトリフェニルメタンテトラ(ペントフルオロフェニル)酸素と5.0 mgのエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドに相当)と、トリエチルアルミニウム230 mgを使用してプロピレン重合を行ったところ、215 gのパウダーを得た。パウダーのカは0.49、アイソタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは3.5であった。またかさ比重は0.31 g/mlであり、重合物の重合機器への付着は少なかった。

#### 実施例13

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに変えトライソブチルアルミニウムを用いた他は実施例6と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ308 gのパウダーを得た。パウダーのカは0.80、シンジオタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは2.5であった。またかさ比重は0.32 g/mlであり、重合物の重合機器への付着は少なかった。

#### 実施例14

酸素置換した2000 mlの四つ口フラスコに減圧下600°Cで6時間熱処理したヤーアルミナ50 gを入

レンをバージして内容物をとりだし、乾燥してポリマーを265 g得た。(これは252 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する。)また13C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.80であり、カは0.79、MW/MNは2.5であった。

#### 実施例11

トリフェニルメタンテトラ(ペントフルオロフェニル)酸素2.2 gの代わりにトリ(ペントフルオロフェニル)酸素2.4 gを用いた他は実施例10と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒200 mg(29 mgのトリ(ペントフルオロフェニル)酸素と5.0 mgのイソプロピル(シクロベンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドに相当)と、トリエチルアルミニウム230 mgを使用してプロピレン重合を行ったところ、108 gのパウダーを得た。パウダーのカは0.79、シンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、MW/MNは2.7であった。またかさ比重は0.30 g/mlであり、重合物の重合機器への付着は少なかった。

#### 実施例12

イソプロピル(シクロベンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.4 gの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウ

ムジクロリド0.4 gを用いた他は実施例10と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒200 mg(27 mgのトリフェニルメタンテトラ(ペントフルオロフェニル)酸素と5.0 mgのエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドに相当)と、トリエチルアルミニウム230 mgを使用してプロピレン重合を行ったところ、215 gのパウダーを得た。パウダーのカは0.49、アイソタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは3.5であった。またかさ比重は0.31 g/mlであり、重合物の重合機器への付着は少なかった。

酸素置換した2000 mlのトルエンを加えて搅拌しながらトリメチルアルミニウム5.0 gを含むトルエン溶液25 mlを滴下した。室温で17時間搅拌したのちガラスフィルターで滤過してベンタン50 mlで3回洗净して減圧下で乾燥した。酸素置換した2000 mlの四つ口フラスコにこのトリメチルアルミニウムで処理したヤーアルミナ10 gを入れ、100 mlのトルエンを加えて搅拌しながらトリフェニルメタンテトラ(ペントフルオロフェニル)酸素2.2 gと、イソプロピル(シクロベンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.2 gをトリエチルアルミニウムのトルエン溶液2 g(20重量%、トリエチルアルミニウム0.4 gに相当)中に溶解したものを滴下した。室温で1時間搅拌したのち溶媒を減圧下で留去して残渣をベンタン50 mlで3回洗净して減圧下で乾燥した。この処理物200 mg(34 mgのトリフェニルメタンテトラ(ペントフルオロフェニル)酸素と3.1 mgのイソプロピル(シクロベンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドに相当)と、トリエチルアルミニウム230 mgを内容積5 Lのオートクレーブに入れ、液状プロピレン1.5 kgを加えて60°Cで2時間重合した。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、乾燥してポリマーを220 g得た。(これは337 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する。)

当する。）。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタックド分率は 0.80 であり、カは 0.79、MW/MN は 2.6 であった。またカ比重は 0.32 g/cm<sup>3</sup> であり、重合物の重合機率への付着は少なかった。

#### 実施例 15

イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 1.5 mg をトルエン 1.0 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 7.8 mg を加え触媒とした。次いで、容積 2.2 のオートクレーブにトルエン 1.4 を装入し、上記触媒を挿入した。プロピレンを加えて 20°C で 3 kg/cm<sup>3</sup>-G としたのち、別に用意したトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）酸素 6.42 mg をトルエン 1.0 ml に溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し 20°C で 3 kg/cm<sup>3</sup>-G に保ちながら重合を行った。60 分間重合した後にトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）酸素 6.42 mg をトルエン 1.0 ml に溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し、さらに 60 分間重合した。この重合において、急激な反応は見られず、温度コントロールも容易に行えた。ついで滤過、乾燥してポリマー 1.21 g を得た（これは 3.82 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタックド分率は 0.87 であり、カは 1.16、MW/MN は 2.1 であった。

た。この重合において、急激な反応は見られず、プロピレンの吸収も一定していた。2 時間重合した後、滤過、乾燥してポリマーを 1.29 g を得た（これは 3.06 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタックド分率は 0.90 であり、カは 1.10、MW/MN は 2.3 であった。

#### 実施例 16

トリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）酸素の代わりにトリ（ペントフルオロフェニル）酸素を初期に 1.0 mg と 60 分後に 1.5 mg を用いた他は実施例 15 と同様にして重合を行った。重合した後、滤過、乾燥して 6.1 g のパウダーを得た（これは 1.83 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。パウダーのカは 1.15、シンジオタクチックペンタックド分率は 0.87 であり、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 17

イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 1.0 mg をトルエン 1.0 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 8.0 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 2.15 mg を加えて混合し、触媒としてこの混合物の 5 分の 1 をトルエン 1.2 ml を入れた容

量 0.88 であり、カは 1.21、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 18

実施例 15において初期のトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）酸素 1.2.8 mg を全量一括して加え、途中で追加しなかった他は実施例 15 と同様にプロピレンの重合を行ったところ、トリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）酸素を添加した直後に急激な重合反応が起ったが 60 分間重合した後にはプロピレンの吸収が殆ど見られなくなった。さらに 60 分間重合を続け、ついで滤過、乾燥してポリマーを 9.3.7 g を得た（これは 2.96 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタックド分率は 0.87 であり、カは 1.16、MW/MN は 2.1 であった。

#### 実施例 19

イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 7.8 mg を用い、またトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）酸素 1.0.7 mg を 4.0 ml のトルエンに溶解して初期に 4 分の 1 の量を用いて重合を開始した後、30 分毎に 4 分の 1 の量を加えて行った他は実施例 15 と同様にして重合を行っ

た。この重合において、急激な反応は見られず、プロピレンを加えて圧力が 3 kg/cm<sup>3</sup>-G として、さらにジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が 2.3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）酸素 9.7 mg をトルエン 1.0 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>3</sup>-G に保ちながら 20°C で 2 時間搅拌した。内容物を滤過、乾燥してポリマー 1.59.6 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当たりのポリプロピレン生成量は 3.79 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペンタックド分率は 0.89 であり、カは 1.21、MW/MN は 2.0 であった。

ついで上記イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレン重合を行った。重合した後、滤過、乾燥して 1.61 g のパウダーを得た（これは 3.82 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。パウダーのカは 1.20、シンジオタクチックペンタックド分率は 0.88 であり、MW/MN は 2.1 であり、保存後も重合性能は変わらなかった。

### 比較例 5

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 1.0 g をトルエン 1.0 ml に溶解し、触媒としてこの溶液の 5 分の 1 を取り、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 8.0 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 4.3 g を加えて混合した。この混合液をトルエン 1.2 ml を入れた容積 2.2 ml のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G として、さらにジルコニウム原子に対して鉄素原子の割合が 2.3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 9.7 mg をトルエン 1.0 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G に保ちながら 20 ℃ で 2 時間攪拌した。内容物を滤過、乾燥してポリマー 1.56.1 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 3.70 kg であった。また <sup>13</sup>C-NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.88 であり、カは 1.20、MW/MN は 2.0 であった。

ついで上記イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレン重合を行ったところ重合活性は見られなかっ

ムのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行った。重合した後、滤過、乾燥して 1.05 g のパウダーを得た（これは 2.49 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。パウダーのカは 0.72、アイソタクチックペントッド分率は 0.91 であり、MW/MN は 2.2 であり、保存後も重合性能は変わらなかった。

### 実施例 21

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 8.0 モル倍になるようにトリエチルアルミニウムに変えてトリイソブチルアルミニウムを 3.75 g 用いた他は実施例 19 と同様にして触媒溶液を調製して、プロピレンの重合を行ったところ 1.93 g のポリマーを得た。ポリマーのカは 1.17、シンジオタクチックペントッド分率は 0.88 であり、MW/MN は 2.1 であった。

このイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリイソブチルアルミニウムのトルエン混合溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても重合活性は殆ど変わらなかった。

### 実施例 22

触媒としてトルエンの代わりにシクロヘキサンを用いた他は実施例 19 と同様にして触媒溶液を調製し

た。

### 実施例 20

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド 1.0 g をトルエン 1.0 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 8.0 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 2.15 g を加えて混合し、触媒としてこの混合物の 5 分の 1 をトルエン 1.2 ml を入れた容積 2.2 ml のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G として、さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 9.7 mg の代わりにメチルアルミニオキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 1.6.1 ） 5.50 g をトルエン 1.0 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G に保ちながら 20 ℃ で 2 時間攪拌した。内容物を滤過、乾燥してポリマー 1.10 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 2.58 kg であった。また <sup>13</sup>C-NMR によればポリマーのアイソタクチックペントッド分率は 0.92 であり、カは 0.70、MW/MN は 2.2 であった。

ついで上記エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウム

で、プロピレンの重合を行ったところ 7.0 g のポリマーを得た。ポリマーのカは 1.41、シンジオタクチックペントッド分率は 0.87 であり、MW/MN は 2.2 であった。このイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムのシクロヘキサン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても重合活性は殆ど変わらなかった。

### 実施例 23

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2.2 g にトリエチルアルミニウム 6.64 g を含むシクロヘキサン溶液 1.5 ml を加えた。室温で 24 時間攪拌した後 -7.8 ℃ に冷却してさらに 24 時間静置した。この溶液をガラスフィルターで滤過することにより少量の不溶物を取り除いて均一の混合溶液を得た。

窒素置換した 2.00 ml の四つ口フラスコに減圧下 600 ℃ で 6 時間熱処理したヤーアルミナ 5 g を入れ、2.5 ml のトルエンを加えて攪拌しながら上記反応混合溶液 5 ml を滴下した。室温で 24 時間攪拌したのちガラスフィルターで滤過してベンタン 5.0 ml で 3 回洗浄して減圧下で乾燥した。ヤーアルミナ上に担持しなかった可溶分を除き、更に残った不溶分をベンタン 5.0 ml で 3 回洗浄して減圧下で乾燥することにより固

固体触媒成分を得た。この固体触媒成分 100 mg (3 mg のイソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドに相当) ヒトリフェニルメタンテトラ (ペンタフルオロフェニル) 初素 80 mg とトリエチルアルミニウム 400 mg を充分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 mL のオートクレーブ中に装入し、ついで液状プロピレン 1.5 kg を加えて 60 ℃ に加熱して重合を 1 時間続けた。

未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60 ℃ 70 mmHg で 8 時間乾燥してパウダー 183 g を得た。(これは 290 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する)。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であり、 $\alpha$  は 0.78、MW/MN は 2.1 であった。またかさ比重は 0.27 g/mL であり、重合物の重合機器への付着は少なかった。

#### 実施例 24

イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド 1.95 g を用いた他は実施例 23 と同様にして固体触媒成分を合成し、プロピレンの重合を行ったところパウダー 98.8 g を得た。 $^{13}\text{C-NMR}$  によればアイソタクチックペンタッド分率は 0.80 であ

る。プロピレンをバージして内容物をとりだし、60 ℃ 70 mmHg で 8 時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン 15 g を得た。(これは 1.8 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する)。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.73 であり、 $\alpha$  は 0.46、MW/MN は 2.6 であった。

#### 実施例 27

実施例 26 で使用した物と同じアルミナを 200 ℃ で熱処理した後、トルエン溶媒中でトリエチルアルミニウムと (アルミナ 10 g に対して 1 g を使用して) 反応させて可溶分をグラスフィルターで通過して除き、さらにトルエンで 2 回洗浄してから減圧で乾燥させた。このアルミナ 1 g を用いた他は実施例 26 と同様にして重合を行ったところ、ポリマー 35 g を得た。(これは 4.2 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する)。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.78 であり、 $\alpha$  は 0.66、MW/MN は 2.5 であった。

#### 比較例 6

表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  の  $\alpha$ -アルミナを用いた他は実施例 26 と同様にして重合を行ったところ、ポリマー 1 g を得た。(これは 0.1 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する)。また  $^{13}\text{C-NMR}$  に

り、 $\alpha$  は 0.40、MW/MN は 2.3 であった。またかさ比重は 0.24 g/mL であり、重合物の重合機器への付着は少なかった。

#### 実施例 25

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにしてトリエチルアルミニウムに変えてトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例 23 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、195 g のポリマーを得た。ポリマーの $\alpha$  は 0.76、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.81 であり、MW/MN は 2.6 であった。またかさ比重は 0.24 g/mL であり、重合物の重合機器への付着は少なかった。

#### 実施例 26

イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド 40 mg をトルエン 10 mL に溶解し、トリエチルアルミニウム 0.86 g を加えた。さらに減圧下 1000 ℃ で熱処理したアルミナ (エアロジルアルミニウムオキサイドーJ、日本エアロジル社 (株) 製 表面積  $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 1 g を加え触媒とした。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 mL のオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン 1.5 kg を加えて 50 ℃ に加熱して重合を 2 時間続けた。未反応

よればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.75 であり、 $\alpha$  は 0.42、MW/MN は 2.7 であった。

#### 比較例 7

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例 26 と同様に重合したがポリマーは全く得られなかつた。

#### 実施例 26

イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド 10 mg を用いてトリエチルアルミニウムを 0.22 g を用いた他は実施例 26 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー 16 g を得た。(これは 7.5 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する)。 $^{13}\text{C-NMR}$  によればアイソタクチックペンタッド分率は 0.72 であり、 $\alpha$  は 0.42、MW/MN は 2.6 であった。

#### 実施例 29

300 mL のオートクレーブにプロピレンの代わりにブテン-1 50 g を用いて重合時間を 6 時間とした他は実施例 26 と同様にしてブテン-1 の重合を行ったところポリマー 7.2 g を得た。 $^{13}\text{C-NMR}$  によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.79 であ

であり、カは0.20、MW/MNは2.2であった。

#### 実施例30

イソプロピル（シクロペニタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに無水塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積9m<sup>2</sup>/g）2gを加え触媒成分とした。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積52のオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50℃に加熱して重合を2時間続けた。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60℃、70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを10g得た。（これは1.2kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペントッド分率は0.79であり、カは0.43、MW/MNは2.5であった。

#### 比較例8

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例30と同様に重合したがポリマーは全く得られなかつた。

#### 実施例31

イソプロピル（シクロペニタジエニル-1-フルオ

レニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド10mgを用いてトリエチルアルミニウムを0.22gを用いた他は実施例30と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー6gを得た（これは0.7kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。<sup>13</sup>C-NMRによればアイソタクチックペントッド分率は0.86であり、カは0.52、MW/MNは2.4であった。

#### 実施例32

実施例32と同様にして粉碎用ポット中に無水塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積9m<sup>2</sup>/g）20g、ジフェニルジメトキシシラン2gとデカン3mlを加え、34時間粉碎した。粉碎物の表面積は172m<sup>2</sup>/gであった。

この粉碎したマグネシウム化合物2gを用いた他は実施例32と同様にして重合を行ったところ、白色粉末状ポリプロピレンを70g得た。（これは8.3kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペントッド分率は0.78であり、カは0.66、MW/MNは2.5であった。

#### 実施例34

イソプロピル（シクロペニタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド10mgとトリエチルアルミニウム0.22g

レニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド10mgを用いてトリエチルアルミニウムを0.22gを用いた他は実施例30と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー6gを得た（これは0.7kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。<sup>13</sup>C-NMRによればアイソタクチックペントッド分率は0.86であり、カは0.52、MW/MNは2.4であった。

#### 実施例32

直徑12mmの鋼球300個の入った内容積1リットルの粉碎用ポット中に窒素雰囲気下で塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積9m<sup>2</sup>/g）20g、トルエン4mlを加え、39時間粉碎した。粉碎物の表面積は110m<sup>2</sup>/gであった。

イソプロピル（シクロペニタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに上記粉碎マグネシウム化合物2gを加え触媒成分とした。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積52のオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50℃に加熱して重合を2時間行った。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60

℃、70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを156g得た。（これは1.8.5kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペントッド分率は0.78であり、カは0.66、MW/MNは2.5であった。

#### 実施例35

ジフェニルジメトキシシランに変えトリエチルアルミニウムを1.50g用いて粉碎を行った。粉碎物の表面積は107m<sup>2</sup>/gであった。この粉碎物を用いて実施例32と同様にして重合を行ったところ、155gのポリマーを得た。ポリマーのカは0.61、シンジオタクチックペントッド分率は0.81であり、MW/MNは2.6であった。

#### 実施例36

イソプロピル（シクロペニタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、n-ブチルエチルマグネシウム2.32gを含むカーヘブタン溶液（商品名MAGALA BEN、東ソーアクゾ（株）社製）19.5mlを加入了。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積52のオートクレーブ中に窒素気流下で上記混合物を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加え、さらにジエチルアルミニウムクロリド5.06gを含むトルエ

ン溶液 3.4. 9 ml を加えて 60℃ に加热して重合を 2 時間行った。未反応のプロピレンをバーグして内容物をとりだし、60℃、70 mmHg で 8 時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを 172 g を得た。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればシンジオタクチックペントッド分率は 0.78 であり、 $\alpha$  は 0.65、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 37

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代え、ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 36 と同様にして重合を行ったところ、33.6 g のポリマーを得た。ポリマーの $\alpha$  は 0.25、アイソタクチックペントッド分率は 0.69 であり、MW/MN は 2.3 であった。

#### 実施例 38

内容積 2.6 のオードクレーブにトルエン 1 リットル、ノルボルネン 0.75 ml を加え、さらにイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 4.3 mg をトルエン浴媒中で反応させたものをオードクレーブに装入した。ついでブ

また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.89 であり、 $\alpha$  は 0.82、MW/MN は 2.1 であった。

#### 実施例 40

重合の際、ノルボルネンを 1.5 ml 使用した他は実施例 38 と同様にしたところポリマーを 53 g 得た。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.89 であり、 $\alpha$  は 0.73、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 41

ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 1.0 g をトルエン 1.0 ml に溶解し、ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 2.3 mg を加え触媒成分とし、トルエン 1 リットルを装入したオードクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G として、さらにジルコニウム原子に対して四素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ベンタフルオロフェニル）四素 5.1 mg をトルエン 1.0 ml に溶解した溶液をオードクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G に保ちながら 20℃ で 2 時間搅拌した。内容物を滤過、乾燥してポリマー 156 g を得た（これは 690 kg ポリプロピレン/ジルコニ

ロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G として、さらにジルコニウム原子に対して四素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ベンタフルオロフェニル）四素 9.5 mg をトルエン 1.0 ml に溶解した溶液をオードクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>G に保ちながら 20℃ で 2 時間搅拌した。内容物を滤過、乾燥してポリマー 105 g を得た。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.89 であり、 $\alpha$  は 0.93、MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 275 ppm であった。

#### 比較例 8

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミニキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1）1.34 g を加えトリフェニルメタンテトラ（ベンタフルオロフェニル）四素を用いなかった他は実施例 38 と同様にして重合を行ったところ、102 g のポリマーを得た。ポリマーの $\alpha$  は 1.10、シンジオタクチックペントッド分率は 0.92 であり、MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 10620 ppm であった。

#### 実施例 39

重合の際、ノルボルネンを 1.0 ml 使用した他は実施例 38 と同様にしたところポリマーを 80 g 得た。

ウム 1 g に相当する。）。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのアイソタクチックペントッド分率は 0.97 であり、 $\alpha$  は 1.02、MW/MN は 2.4 であった。またポリマー中の灰分の量は 100 ppm であった。

#### 比較例 10

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミニキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1）0.27 g を加えトリフェニルメタンテトラ（ベンタフルオロフェニル）四素を用いなかった他は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、35 g のポリマーを得た（これは 155 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相当する。）。ポリマーの $\alpha$  は 1.46、アイソタクチックペントッド分率は 0.98 であり、MW/MN は 2.4 であった。またポリマー中の灰分は 5500 ppm であった。

#### 実施例 42

ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリルビス（2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 4.0 mg をトルエン 1.0 ml に溶解し触媒成分とし、トルエン 1 リットルを装入したオードクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を

$3 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ として、さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）触素 $1.0 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$ に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他は実施例4-1と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、 $4.7 \text{ g}$ のポリマーを得た（これは $1.08 \text{ kg}$ ポリプロピレン/ジルコニウム $1 \text{ g}$ に相当する。）。ポリマーのカは $1.52$ 、アイソタクチックペンタッド分率は $0.98$ であり、 $MW/MN$ は $2.4$ であった。

#### 比較例1-1

ジメチルシリルビス（ $2.4$ -ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド $2 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$ に溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）触素 $9.5 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$ に溶解した溶液を加えて触媒成分とした。次いで容積 $2 \text{ ml}$ のオートクレーブ中にトルエン $1 \text{ ml}$ を注入し、さらにトリエチルアルミニウム $4.6 \text{ mg}$ を加えてから上記触媒成分を注入した他は実施例4-1と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、 $5 \text{ g}$ のポリマーを得た（これは $1.1 \text{ kg}$ ポリプロピレン/ジルコニウム $1 \text{ g}$ に相当する。）。ポリマーのカは $0.98$ 、アイソタクチックペンタッド分率は $0.97$ であり、 $MW/MN$ は $2.3$ であった。

#### 比較例1-2

タッド分率は $0.96$ であり、 $MW/MN$ は $2.4$ であった。

#### 実施例4-5

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド $2 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$ に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が $8.0$ モル倍になるようにトリイソブチルアルミニウム $7.5 \text{ mg}$ を加えて混合し、この混合物をトルエン $1.2 \text{ ml}$ を入れた容積 $2 \text{ ml}$ のオートクレーブに注入した。ついでプロピレンを加えて圧力を $3 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ として、さらにジルコニウム原子に対して触素原子の割合が $2.2$ モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）触素 $9.5 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$ に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を $3 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に保ちながら $20^\circ\text{C}$ で $2$ 時間攪拌した。内容物を撹過、乾燥してポリマー $1.93 \text{ g}$ を得た。触媒中のジルコニウム $1 \text{ g}$ 当りのポリプロピレン生成量は $6.8 \text{ kg}$ であった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は $0.89$ であり、カは $1.17$ 、 $MW/MN$ は $2.1$ であった。

一方、これと比較のため次のとく操作した。

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド $2 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）触素 $9.5 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$ に溶解し、トリエチルアルミニウム $4.6 \text{ mg}$ を加えてトルエン $1 \text{ ml}$ を注入した内容積 $2 \text{ ml}$ のオートクレーブ中に注入した。プロピレンを加えて圧力を $3 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ としてジメチルシリルビス（ $2.4$ -ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド $2 \text{ mg}$ をトルエン $1.0 \text{ ml}$ に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他は実施例4-1と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

#### 実施例4-3

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに代えトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例4-1と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ $1.88 \text{ g}$ のパウダーを得た。パウダーのカは $1.20$ 、アイソタクチックペンタッド分率は $0.98$ であり、 $MW/MN$ は $2.3$ であった。

#### 実施例4-4

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）触素に代えトリ（ペンタフルオロフェニル）触素を $10.8 \text{ mg}$ を用いた他は実施例4-1と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ $5.6 \text{ g}$ のパウダーを得た。パウダーのカは $1.01$ 、アイソタクチックベン

タッド分率は $0.96$ であり、 $MW/MN$ は $2.4$ であった。

ついでこの触媒成分をトルエン $1.2 \text{ ml}$ を入れた容積 $2 \text{ ml}$ のオートクレーブに注入した。プロピレンを加えて圧力を $3 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ として $20^\circ\text{C}$ で $2$ 時間攪拌した。内容物を撹過、乾燥してポリマー $2.8.4 \text{ g}$ を得た。触媒中のジルコニウム $1 \text{ g}$ 当りのポリプロピレン生成量は $6.8 \text{ kg}$ であった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は $0.88$ であり、カは $1.16$ 、 $MW/MN$ は $2.2$ であった。

この様にイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの反応物を、それがトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）触素と接触する前にプロピレンと接触させることで重合活性が大幅に向ふることがわかる。

#### 実施例4-6

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム $4.3 \text{ mg}$ を用いてさらにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモ

ル比がジルコニウム原子に対する留素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）留素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）アルミニウム 9.7 mg を使用した他は実施例 4.5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 160 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 380 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.91 であり、カは 1.22、MW/MN は 2.0 であった。

#### 実施例 4.7

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム 4.3 mg を用いてさらにジルコニウム原子に対するガリウム原子のモル比がジルコニウム原子に対する留素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）留素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）ガリウム 10.1 mg を使用した他は実施例 4.5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 184 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 437 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリ

レニル）ジルコニウムシクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりにジエチル亜鉛 11.4 mg を含むカーヘブタン溶液を加えて混合し触媒成分とした。トルエン 1.2 ml を入れた容積 2 ml のオートクレーブにトリエチルアルミニウム 3.2 mg を入れ、上記触媒成分をオートクレーブに装入した他は実施例 4.5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 22.7 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 54 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.88 であり、カは 1.14、MW/MN は 2.1 であった。

マーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.91 であり、カは 1.22、MW/MN は 2.0 であった。

#### 実施例 4.8

イソブロビル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムシクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりにカーブチルエチルマグネシウム 10.2 mg を含むカーヘブタン溶液（商品名 MAGALA BEM、東ソー・アクゾ（株）社製）を加えて混合し触媒成分とした。トルエン 1.2 ml を入れた容積 2 ml のオートクレーブにトリエチルアルミニウム 3.2 mg を入れ、上記触媒成分をオートクレーブに装入した他は実施例 4.5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 116 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 275 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.89 であり、カは 1.07、MW/MN は 2.2 であった。

一方、これと比較のためカーブチルエチルマグネシウムを用いなかった他は同様にプロピレンの重合を行ったが 2 g のポリマーが得られたに過ぎなかった。

#### 実施例 4.9

イソブロビル（シクロペントジエニル-1-フルオ

#### 請求の範囲

1. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触処理させてなる触媒を用いることを特徴とするローオレフィンの重合法。

2. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式（I）または（II）で表わされる化合物である請求の範囲 1 に記載の方法。



（式中、A および B または A' および B' は互いに同じあるいは異なるもので、中心原子に配位した不飽和炭化水素残基を、R は側鎖を有してもよい 2 価の直鎖状炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子もしくは錳原子で置換されている残基を、X はハロゲン原子を、M

はチタン原子、タルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

3. 安定アニオンとなる化合物を、あらかじめそれをマグネシウム化合物と接触させてなる固体触媒成分として用いる請求の範囲1に記載の方法。

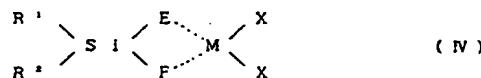
4. 安定アニオンとなる化合物を2回以上に分割して用いる請求の範囲1に記載の方法。

5. ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分として用いる請求の範囲1に記載の方法。

6. 安定アニオンとなる化合物として表面積が30ないし300m<sup>2</sup>/gのハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲1に記載の方法。

7. 安定アニオンとなる化合物と接触させる前に、ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物をオレフィンで処理する請求の範囲1に記載の方法。

8. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式(IV)で表される化合物である請求の範囲1に記載の方法。



(式中、EおよびFは炭素原子数1~10の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として

有する2置換または3置換シクロベンタジエニル基を示し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は2つのシクロベンタジエニル基を連結する珪素に結合した互いに同じあるいは異なる水素原子または炭素原子数1ないし10の炭化水素残基を、Xはハロゲン原子を、Mはチタン原子、タルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

9. 安定アニオンとなる化合物として表面積が15ないし300m<sup>2</sup>/gの、水を含有しない酸化アルミニウムを用いる請求の範囲1に記載の方法。

10. 安定アニオンとなる化合物として表面積が1ないし25m<sup>2</sup>/gのハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲1に記載の方法。

11. ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として下記式(VI)で表される有機マグネシウム化合物または下記式(VII)で表される有機アルミニウム化合物を用いて、安定アニオンとなる化合物として、下記式(VI)で表される有機マグネシウム化合物と下記式(VII)で表される有機アルミニウム化合物との反応物を用いる請求の範囲1に記載の方法。



(式中R<sup>1</sup>は炭素原子数1ないし20の炭化水素残基を、R<sup>2</sup>は炭素原子数1ないし20の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)



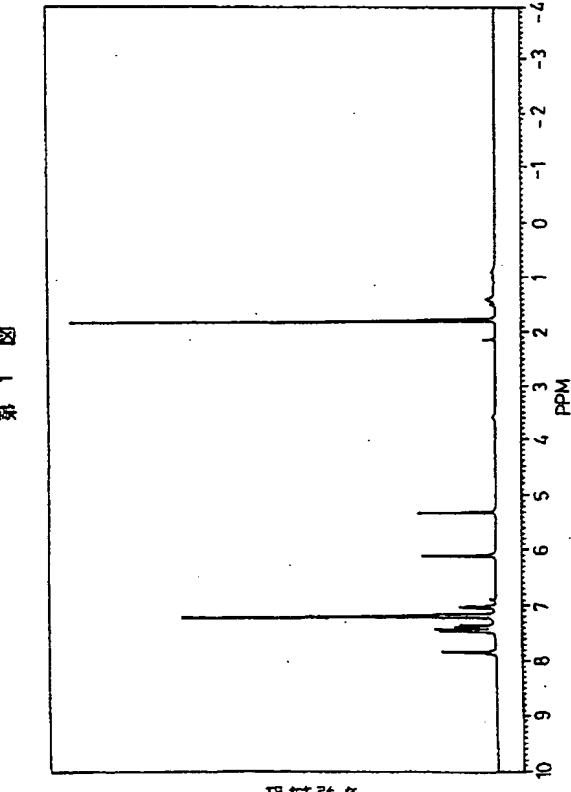
(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに同じあるいは異なる炭素原子数1ないし20の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、Xはハロゲン原子を表す。)

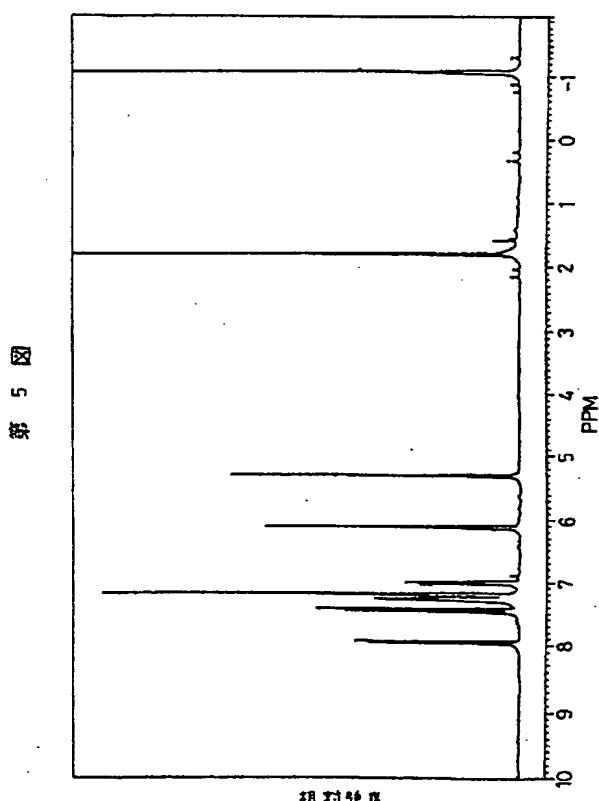
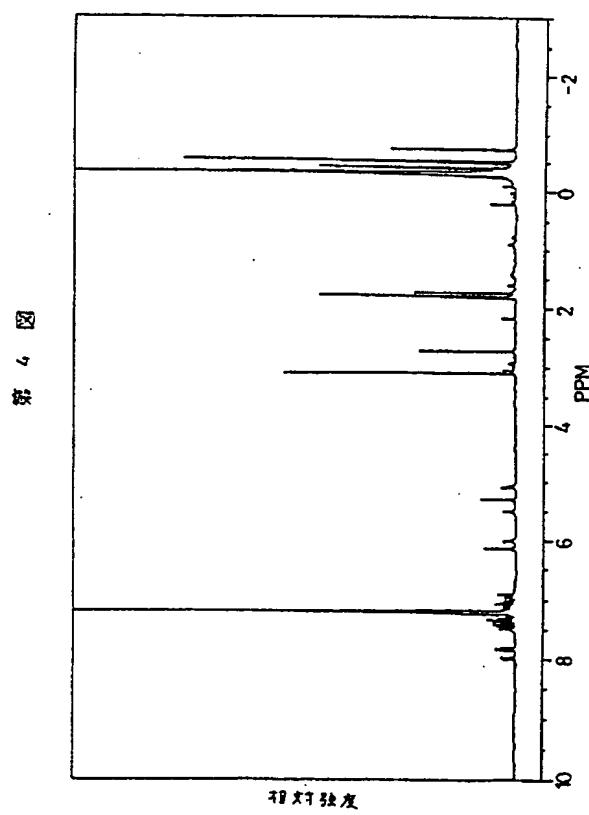
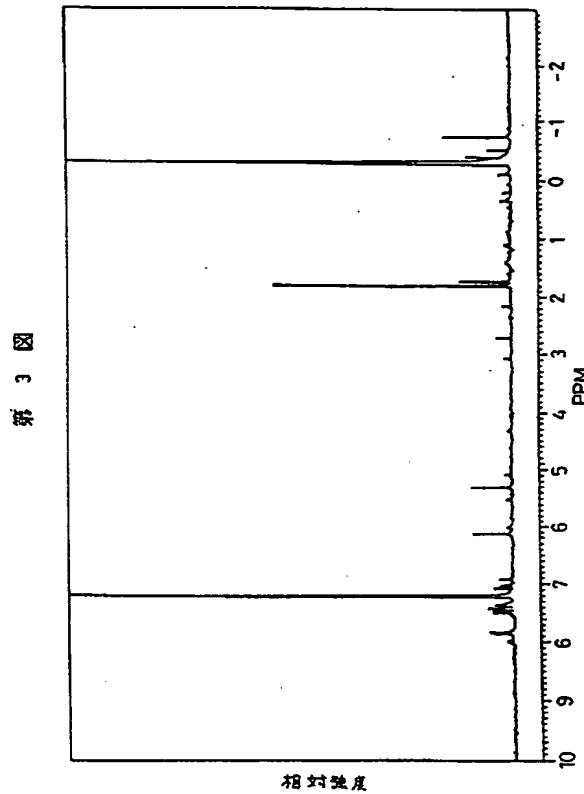
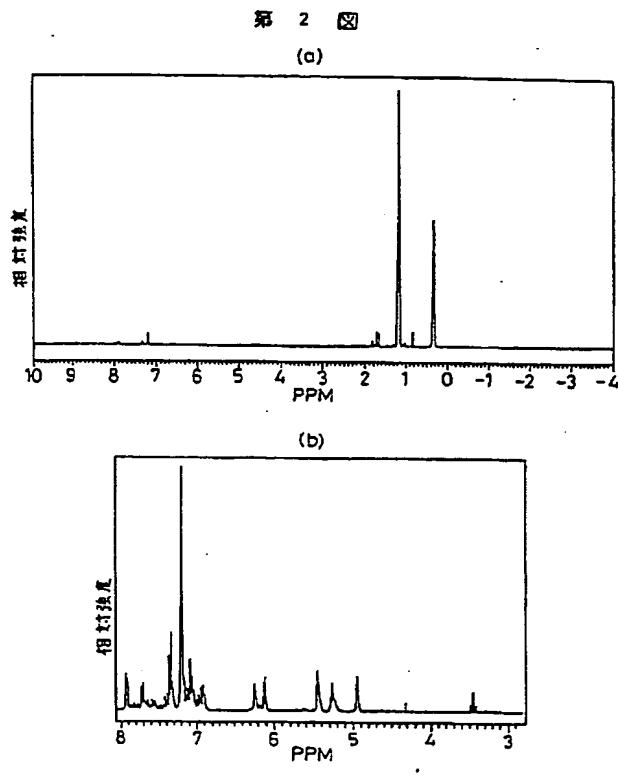
12. ハロゲン化メタロセン化合物が式(II)で表され、かつA' とB' とが互いに異なっている非対称な配位子であって、かつ重合を内部オレフィンの存在下に行う請求の範囲2に記載の方法。

13. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と、安定アニオンとなる化合物と、有機金属化合物で処理した担体上に担持していることを特徴とする固体のオレフィンの重合触媒。

14. 請求の範囲1-3に記載の重合触媒を用い、有機金属化合物の存在下あるいは不存在下に重合させることを特徴とするα-オレフィンの重合方法。

15. ハロゲン化メタロセン化合物を炭化水素化合物浴媒中に有機アルミニウム化合物と混合した浴液として保存するハロゲン化メタロセン化合物浴液の保存方法。





主な会員登録用紙

(書類の読み方)

- イギリソング・ゲイカル・バテンツ・イング)。  
13. 7. 1989(13. 07. 89). 特許請求の範囲。  
本AU. A. 2 770 048 WO. A. 1. 88/3793  
本AU. A. 1 244 26 NO. A. 8804810  
本DE. A. 880 848 89 PCT. A. 880 972  
本EP. A. 880 448 74 HU. A. T 51 305

A : JP. A. 1-881956  
(イギリソング・ゲイカル・バテンツ・イング).  
9. 7. 1989(06. 07. 89). 特許請求の範囲。

1-14

1. 一般的な範囲について特許請求を行わないとの旨見

次の記載の範囲について特許請求を行なわない旨を記載する特許請求を本願の範囲によりこの特許請求範囲と見做しない。その範囲は、次のとおりである。

1. 二 地球の電圧 \_\_\_\_\_ は、開発装置をすることをしない。多項式を内包するものである。

2. 二 本の電圧 \_\_\_\_\_ は、有効な開発装置をすることができる範囲にまで限定の多項式を内包していない。開発装置の範囲に最もものである。

3. 二 本の電圧 \_\_\_\_\_ は、特許請求の範囲であらかじめ PCT 依頼と本明細書の範囲に記して記載されている。

4. 二 他の時代の多項式を成していないとの旨見

以上のとおりにて本明細書は二回の使用がなされている。

- 二 ここで二回目で本明細書に記載した範囲内に付されたとて、この開発装置を内包し、開発装置の二回の多項式を成さない範囲について記載した。
- 二 ここで二回目で二回目で本明細書に記載したとて、この開発装置を内包し、開発装置の二回の多項式を成さない範囲について記載した。
- 二 ここで二回目で二回目で本明細書に記載したとて、この開発装置を内包し、開発装置の二回の多項式を成さない範囲について記載した。
- 二 ここで二回目で二回目で本明細書を記載するまでもなく、すべての多項式を内包する範囲について記載した。

5. 二 本明細書は二回の使用がなされている。

- 二 本明細書は二回の使用がなされたとて、この開発装置を内包する範囲について記載された。
- 二 本明細書は二回の使用がなされたとて、この開発装置を内包する範囲について記載された。

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)12月8日

【国際公開番号】WO 92/01723

【年通号数】

【出願番号】特願平3-512376

【国際特許分類第6版】

C08F 10/00

4/646

4/647

【F I】

C08F 10/00

4/646

4/647

## 手続補正書

平成10年7月5日

特許庁長官殿

1. 事件の表示  
平成3年特許第512376号2. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名称 三井化学株式会社3. 代理人  
住所 東京都港区赤坂1丁目9番20号  
第16興和ビル8階氏名 井原 (7021) 岩林 忠  
電話 (3585) 18824. 補正対象者名  
明細書5. 補正対象項目名  
明細書6. 補正の内容  
(1) 本願書第15ページ第6-8行に「エチレン(シクロヘキサジエニル)(ベンクメチルシクロヘキサジエニル)ジルコニウムクロライド、」とあるを削除する。

(2) 本願書第15ページ第15-18行に「ニチレン(シクロヘキサジエニル)(ベンクエチルシクヘキサジエニル)ジルコニウムクロライド、」とあるを削除する。

(3) 本願書第18ページ第1行に「インデン」とあるを「イリデン」と訂正する。

(4) 本願書第23ページ第4行に「有効成分」とあるを「有機金属」と訂正する。

(5) 本願書第31ページ第14行に「フェニルクロライド」とあるを「フェニルメチルクロライド」と訂正する。

(6) 本願書第31ページ第15-16行に「フェニルヨウ化物」とあるを「フェニルメチルヨウ化物」と訂正する。

(7) 本願書第31ページ第20行に「無機ハロゲン化物」とあるを「無機ハロゲン化物」と訂正する。

(8) 本願書第33ページ第3行に「これらの」とあるを「これらの」と訂正する。

する。

(9) 本願書第44ページ第2行に「オケフィン」とあるを「オレフィン」と訂正する。

(10) 本願書第45ページ第23-24行に「チューブを入り」とあるを「チューブに入れる」と訂正する。

(11) 本願書第48ページ第16行に「溶液に」とあるを「溶液を」と訂正する。

方 式  
審査